



Pesticider

Rügge, Kirsten

Published in:
Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Publication date:
1996

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Rügge, K. (1996). Pesticider. In P. Kjeldsen, & T. H. Christensen (Eds.), *Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand* (Vol. 2, pp. 417-430). Miljøstyrelsen. Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen No. 20

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Projekt om jord og grundvand fra Miljøstyrelsen

Nr. 20 1996

Kemiske stoffers opførsel i jord og grundvand

Bind 2

Peter Kjeldsen & Thomas Højlund Christensen
Institut for Miljøteknologi,
Danmarks Tekniske Universitet

16 Pesticider

Kirsten Rügge

16.1 Indledning

Betegnelsen pesticider dækker over en række forskellige giftstoffer, som anvendes til bekæmpelse af ukrudt, skadedyr, plantesygdomme, som vækstregulerende midler samt til jorddesinfektion. I tabel 16.1 gives en oversigt over betegnelserne og deres anvendelse.

Tabel 16.1. Pesticidernes betegnelse og deres anvendelse.

| Betegnelse | Anvendelse |
|-------------------|-------------------------|
| Herbicer | Ukrudtsmidler |
| Fungicer | Svampemidler |
| Insekticer | Insektmidler |
| Algicer | Algemidler |
| Fumigeringsmidler | Jorddesinfektionsmidler |
| | Vækstreguleringsmidler |
| | Andre |

Før 2. Verdenskrig var systematisk brug af kemiske midler begrænset til kviksølv-midler, der i 1920'erne blev indført til afsvampning af såsæden¹. Andre metaller som kobber, arsen, svovl og bly var dog også at finde i de hovedsagelig uorganiske midler. Efter 2. Verdenskrig har udviklingen og forbruget af de organiske pesticider været stærkt stigende. Op gennem 80'erne er der kommet de såkaldte minimidler, som har en kraftigere virkning ved lavere doseringer, hvilket måske kan være en af årsagerne til det svage fald i pesticidforbruget der har været siden midten af 80'erne.

I 1992 blev der solgt 18.451 tons pesticider i Danmark, hvoraf 7.060 tons anses for at være virksomt stof², mens resten er fyldstoffer, som sikrer opblandingen i vand m.m. I 1993 var der alene i Danmark 1.086 godkendte bekæmpelsesmidler (256 virksomme stoffer), herunder både organiske og uorganiske forbindelser. Blandt de mest solgte pesticider i Danmark hører phenoxysyrerne dichlorprop, MCPA og MCPP (også kaldet mecoprop eller mechlorprop). De bliver alle anvendt til ukrudtsbekæmpelse i korn og frøgræsafgrøder. Derudover sælges en lang række andre organiske pesticider f.eks. maneb, som bl.a. bliver brugt til bejdsning af korn og frø, og glyphosat, som bliver brugt til ukrudtsbekæmpelse. Desuden sælges en række uorganiske pesticider, f.eks. ferrosulfat og cromtrioxid, som bl.a. bliver brugt til hhv. bekæmpelse af mos og trykimprægnering af træ³.

Pesticider anses normalt for at være en fladebelastning, idet de hovedsagelig anvendes på landbrugsarealer, som udgør mere end 50% af det samlede areal i Danmark. Udover at optræde som en fladebelastning, kan pesticider også optræde som punktkilder, f.eks. tønder nedgravet på landbrugsjorden eller deponeret på lossepladser, i forbindelse med uheld, f.eks. spild ved tilbage-sugning i brønde fra sprøjter eller uhensigtsmæssig håndtering i forbindelse med produktion.

Brug af pesticider kan ud over den ønskede effekt have en række miljømæssige konsekvenser. Sprøjtning med pesticider kan have følger for de næste led i fødekæden; i form af fødemangel (f.eks. bladlus/mariehøns eller udryddelse af specielle plantearter), udryddelse af skadevolderes naturlige fjender og i form af opkoncentrering i bl.a. fugle. Samtidig skal nævnes, at en stor del af de udsprøjtede pesticider havner på andre arealer end de, som er målet for sprøjtningen, eller i søer og åer. Dette sker f.eks. som følge af vinddrift, afstrømning fra marker eller forurening fra nedbør. At nedbøren kan indeholde pesticidrester skyldes at fordampning til atmosfæren ved udsprøjtning i visse tilfælde kan udgøre et stort tab fra marken.

16.2 Fysisk-kemiske egenskaber

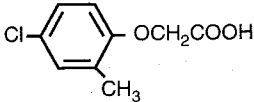
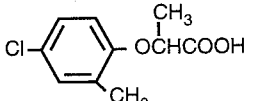
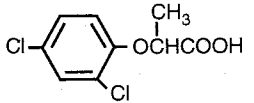
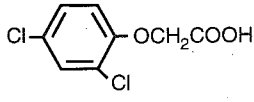
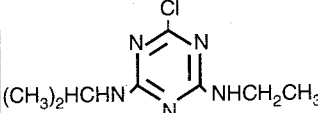
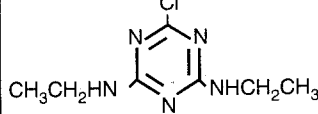
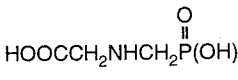
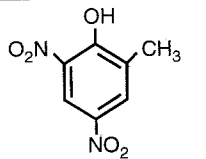
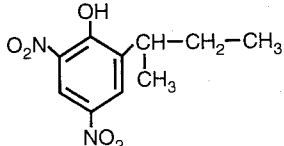
I tabel 16.2 angives nogle fysisk-kemiske konstanter for nogle af de mest anvendte organiske pesticider gennem årene. Pesticidernes anvendelsesområde er angivet. Dinosep er medtaget i grundvandsovervågningsprogrammet⁴, men det har ikke været muligt at finde fysisk-kemiske konstanter for stoffet. I stedet for dinosep er medtaget data for en anden isomer af samme stof, dino-terp. I figur 16.1 er angivet stoffernes kemiske formel og struktur.

16.3 Typiske koncentrationer

Pesticider anses for at udgøre en væsentlig trussel mod drikkevandsforsyningen, specielt i intensivt dyrkede landbrugsområder. Med årene har forbruget af pesticider medført gennemslag i grundvandet af en række forskellige pesticider i koncentrationer, der overstiger EU grænseværdierne for drikkevand⁴. Disse grænseværdier er $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ for individuelle pesticider og $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ for totalt pesticid. Samtidig skal nævnes, at analysemetoderne generelt er blevet væsentlig forbedret (i dag er detektionsgrænsen mange steder helt nede på $0,001 \mu\text{g L}^{-1}$), hvilket også har medført at pesticider oftere bliver fundet i drikkevandet.

I opgørelsen fra Miljøministeriet⁴ er der analyseret mere end 800 vandprøver, og i 9 % af disse vandprøver er der fundet pesticider. De hyppigst fundne pesticider er phenoxysyrerne dichlorprop og MCPP, der er fundet i koncentrationer på op til hhv. $25 \mu\text{g L}^{-1}$ og $0,43 \mu\text{g L}^{-1}$ samt triazinen atrazin, der er fundet i en koncentration på $21,5 \mu\text{g L}^{-1}$. For dichlorprop og atrazin svarer dette altså til en overskridelse af grænseværdien på mere end 200 gange. Omkring 1980 indførte man en vis omlægning til vinterafgrøder fremfor vårafgrøder. Dette blev gjort med henblik på af begrænse nitrat-nedsivningen fra markerne, men havde samtidig den ulempe, at pesticidforbruget steg. Specielt steg forbruget af MCPP, mens forbruget af dichlorprop faldt. Da hovedparten af det analyserede grundvand i overvågningsprogrammet er 10-40 år gammelt kan en ændring af grundvandets pesticidindhold forventes i de kommende år⁴.

Deponering af pesticider på lossepladser har været brugt gennem mange år, og en undersøgelse af perkolat fra 8 forskellige danske lossepladser viste da også spor af flere forskellige pesticider⁵. MCPP er fundet i koncentrationer på 50-100 $\mu\text{g L}^{-1}$ i grundvandet nedstrøms Vejen Losseplads⁶.

| Navn | Bruttoformel | Chemical Abstract navn | Strukturformel |
|-------------|--|--|---|
| MCPA | $\text{C}_9\text{H}_9\text{ClO}_3$ | (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid |  |
| MCPP | $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_3$ | (±)-2-(4-chloro-2-methylphenoxy)propanoic acid |  |
| Dichlorprop | $\text{C}_9\text{H}_8\text{Cl}_2\text{O}_3$ | (±)-2-(2,4-dichloro-phenoxy)propanoic acid |  |
| 2,4-D | $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$ | (2,4-dichlorophenoxy)acetic acid |  |
| Atrazin | $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{ClN}_5$ | 6-chloro-N-ethyl-N'-(1-methylethyl)-1,3,5-triazine-2,4-diamine |  |
| Simazin | $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{ClN}_5$ | 6-chloro-N,N'-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine |  |
| Maneb | $\text{C}_4\text{H}_6\text{MnN}_2\text{S}_4$ | [1,2-ethanediylbis[carbamodithioato](2-)] manganese | $[\text{-SC(S)NHCH}_2\text{CH}_2\text{NHCS}_2\text{Mn-}]_x$ |
| glyphosat | $\text{C}_3\text{H}_8\text{NO}_5\text{P}$ | N-(phosphonomethyl)glycine |  |
| DNOC | $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_5$ | 2-methyl-4,6-dinitrophenol |  |
| Dinoseb | $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ | 2-(1-methylpropyl)-4,6-dinitrophenol |  |

Figur 16.1 (a)
Udvalgte pesticiders kemiske formel og struktur.

| Navn | Bruttoformel | Chemical Abstract navn | Strukturformel |
|----------------------------|----------------------|--|----------------|
| Dinoterb | $C_{10}H_{12}N_2O_5$ | 2-(1,1-dimethylethyl)-4,6-dinitrophenol | |
| Lindan (γ -HCH) | $C_6H_6Cl_6$ | 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane | |
| Dimethoat | $C_5H_{12}NO_3PS_2$ | O,O-dimethyl S-[2-(methylamino)-2-oxoethyl]phosphorodithioate | |
| Pirimicarp | $C_{11}H_{18}N_4O_2$ | 2-(dimethylamino)-5,6-dimethyl-4-pyrimidinyl dimethylcarbamate | |
| DDT | $C_{14}H_9Cl_5$ | 1,1'-(2,2,2-trichloroethylidene)bis[4-chlorobenzene] | |
| Chlormequat | $C_5H_{13}ClN$ | 2-chloro-N,N,N-trimethylethanaminium | |

Figur 16.1 (b)

Udvalgte pesticiders kemiske formel og struktur.

16.4 Processer af betydning i jord og grundvand

For at et pesticid kan udgøre en potentiel fare for grundvandet, skal det: Ikke nedbrydes i de øvre jordlag, ikke sorberes fuldstændig i den humusholdige overjord, samt være forholdsvis vandopløseligt, så det kan transporteres med det nedsivende regnvand til grundvandet.

De anbefalede doseringer af pesticider på landbrugsarealerne ligger på 0,004-500 kg ha⁻¹, dog oftest i størrelsesorden 1-4 kg ha⁻¹. Med en dosering på 3 kg ha⁻¹ betyder det at mere end 99,99 % af pesticiderne skal forsvinde ved nedbrydning, fordampning eller sorption i pløjelaget, for at drikkevandskriteriet på 0,1 µg L⁻¹ kan overholdes i grundvandszonen⁷.

De fleste pesticider er kendt som rimeligt vandopløselige og kun lidt sorberende (moderat fordelingskoefficient mellem oktanol og vand, log K_{ow}), hvilket betyder at pesticiderne let kan transporteres i akviferen. I forbindelse med jord- og grundvandsforurening må den største fjernelsesproces derfor anses for at være den kemiske/biologiske omdannelse/nedbrydning. Imidlertid skal det bemærkes, at omsætningen af pesticider i nogle tilfælde kan føre

Tabel 16.2 Fysisk-kemiske konstanter for udvalgte pesticider. I tabellen er anvendt følgende forkortelser: H: Herbicid, F: Fungicid, I: Insekticid, V: Vækstreguleringsmiddel, negl.: Negligibelt, lav, i.k.: Lav, men ikke kvantificeret, -: Ikke opgivet, i.r.: Ikke relevant

| Stofnavn | Anvendelse | Molvægt, MW (g mol ⁻¹) | Damptryk, p* (Pa) (20°C) | Vandopløselighed C _w * (mg L ⁻¹) (25°C) | Oktanolvand-fordelingskoef. logK _{ow} | Syrekonstant, pK _a (-) |
|---------------------|------------|---------------------------------------|-----------------------------|---|---|--------------------------------------|
| MCPA | H | 200,6 | 2,3·10 ⁻⁵ | 734 | 0,46 (25°C, pH=5) | 3,07 |
| MCPP | H | 214,6 | 3,1·10 ⁻⁴ | 734 | 0,1 | 3,78 |
| Dichlorprop | H | 235,1 | 1,0·10 ⁻⁵ | 350 (20°C) | 1,77 | 3,0 |
| 2,4-D | H | 221,0 | 1,1·10 ⁻⁵ | 311 (pH=1) | 2,58-2,83 | 2,64 |
| Atrazin | H | 215,7 | 3,9·10 ⁻⁵ | 33 (20°C) | 2,5 | 1,7 |
| Simazin | H | 201,7 | 2,9·10 ⁻⁶ | 6,2 (20°C) | 2,1 | 12,3 (pK _a) |
| Maneb | F | 265,3 | negl. | lav, i.k. | - | i.r. |
| Glyphosat | H | 169,1 | negl. | 12000 | i.r. | - |
| Lindan (γ-HCH) | I | 290,8 | 5,6·10 ⁻³ | 7,3 | 3,78 ⁽⁸⁾ | - |
| DDT | I | 354,5 | 2,5·10 ⁻⁵ | lav, i.k. | 5,94 ⁽⁸⁾ | i.r. |
| DNOC | H | 198,1 | 14·10 ⁻³ | 130 (15°C) | 2,12 ⁽⁹⁾ | 4,31 ⁽⁹⁾ |
| Dimethoat | I | 229,2 | 1,1·10 ⁻³ (25°C) | 23800 (20°C, pH=7) | 0,7 | i.r. |
| Pirimicarp | I | 238,3 | 9,7·10 ⁻⁴ | 3000 (20°C, pH=2,4) | 1,7 | i.r. |
| Dinoterp | H | 240,2 | 2·10 ⁻² | 4,5 (20°C, pH=5) | 3,54 ⁽¹⁰⁾ | 4,62 ⁽¹⁰⁾ |
| Dinosep | | 240,2 | - | - | 3,59 ⁽¹⁰⁾ | 4,62 ⁽¹⁰⁾ |
| Chlormequat chlorid | V | 158,1 | < 1·10 ⁻⁵ | > 1·10 ⁶ (20°C) | i.r. | i.r.- |

Alle oplysninger er fra Pesticide Manual¹², hvis intet andet er angivet.

til mere resistente og evt. mere giftige komponenter end det oprindelige pesticid. Et eksempel er nedbrydningen af flere phenoxysyrer til de korresponderende chlorphenoler. Disse phenoler er ikke nedbrydelige under alle forhold, og kan derfor opkoncentreres i grundvandet.

16.4.1 Sorption

Pesticiders evne til at blive bundet i jorden afhænger af pesticidmolekylets opbygning samt jordens indhold af organisk stof i form af humusstoffer, se kapitel 7. Tilstedeværelsen af visse funktionelle grupper, som f.eks. $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{CONH}_2$, og $-\text{NR}_3$ i molekylstrukturen fremmer adsorptionen¹³. Andre funktionelle grupper ($\text{C}_2\text{ONC}-$, $\text{O}_2\text{S}-$, O_2P) kan formindske sorptionen¹⁴. Hydrogenbindinger og addition af H^+ til visse grupper kan ligeledes fremme adsorptionen. Generelt gælder det, at des større et pesticidmolekyle er, des større er adsorptionen¹³.

Til bestemmelse af pesticiders tilbageholdelse i jord kan mange forskellige modeller anvendes, afhængig af de aktuelle forhold. For sorption i umættet zone (overjord), hvor fordampning og nedbrydning spiller en væsentlig rolle, henvises til f.eks. Jury et al.¹⁵. Ønskes forholdene i en grundvandsakvifer belyst henvises f.eks. til Sabatini & Austin¹⁶. For en analytisk løsning henvises til kapitel 7, hvor det er beskrevet, hvorledes sorptionsdata kan estimeres udfra kendskab til stoffets oktanol/vand fordelingskoefficient, K_{ow} , eller stoffets fordelingskoefficient i forhold til jordens organiske kulstof, K_{oc} og den undersøgte akvifers fraktion af organisk kulstof, f_{oc} . Det understreges her, at det ikke er muligt blot at angive en metode for beregning af et pesticides tilbageholdelse i jord, da pesticiderne kan opføre sig meget forskelligt afhængigt af deres kemiske opbygning. K_{oc} -værdierne kan eventuelt estimeres med PC-programmet PCKOC (se afsnit 7.4.4), der tager hensyn til tilstedeværelse af forskellige funktionelle grupper i pesticid-molekylet. I det følgende skal der knyttes enkelte kommentarer vedrørende sorption af de forskellige pesticid-grupper, som er behandlet i dette kapitel.

Phenoxysyrer

Phenoxysyrerne (MCPA, Mecoprop, Dichlorprop og 2,4-D) er, som navnet siger, alle syrer. I tabel 16.2 er syrekonstanterne opgivet for disse stoffer til 2-3. Jævnfør afsnit 7.2.5 vil disse stoffer ved almindelig forekommende pH-forhold i jord og grundvand være praktisk talt fuld dissocierede, og er altså tilstede som negativt ladede molekyler eller som neutrale komplekser. Sorptionen af phenoxysyrerne er derfor meget begrænset, idet stoffernes K_{ow} -værdier samtidig er relativt lave (se tabel 16.2). For almindelig jorde vil det bedste (og i de fleste sammenhænge konservative) estimat være at se bort fra sorptionen af disse stoffer. Ønskes alligevel et groft skøn kan formel 7.16 benyttes.

Triaziner

Triazinerne atrazin og simazin indeholder begge amin-grupper, hvilket gør stofferne til svage organiske baser. Med syrekonstanter under 2 (se tabel 16.2) vil de to stoffer under almindelig forekommende pH-værdier være neutrale (jf. afsnit 7.2.6), hvorfor deres sorption langt overvejende er styret af hydrofobisk fordeling, hvor jordens indhold af organisk kulstof er afgørende. Dette bekræftes af forskellige undersøgelser af triaziners sorption, som alle for topjorde finder typiske K_{oc} -værdier for atrazin i intervallet 100-300 L kg^{-1} ^(17,18,9). Stoffernes sorption vil kunne estimeres som almindelige neutra-

le stoffer (se afsnit 7.4.2). Det skal dog bemærkes at triazinerne er relativt komplicerede molekyler, hvorfor den generelle usikkerhed på estimatet vil ligge i den høje ende.

Som et eksempel er tilbageholdelsen for atrazin i en sandet grundvandsakvifer udregnet her, se box 16.1.

Box 16.1 Bestemmelse af atrazins tilbageholdelse i en sandet grundvandsakvifer.

$$\log K_d = 1,1 \cdot \log K_{ow} - 3,46 \quad (\text{formel 7.15})$$

$$K_d = 0,12$$

$$R = 1 + (\rho_b / \epsilon) \cdot K_d \quad (\text{se box 2.3})$$

$$R = 1,58$$

$$v_s = (1/R) \cdot v \quad (\text{se box 2.3})$$

$$v_s = 0,63 \cdot v$$

hvor

$$\log K_{ow} = 2,5$$

$$\rho_b, \text{ bulk densiteten} = 1,6 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\epsilon, \text{ porøsitet} = 0,33$$

$$f_{oc} < 0,1 \%$$

Ved at benytte formel 7.15 fås en retardationsfaktor, R, på 1,58 og en relativ stofvandringshastighed, v_s , på ca. 60 %. Til sammenligning fandt Agertved et al.¹⁹ retardationsfaktoren, R, til 1,2 og hermed en relativ vandringshastighed på 80 % for atrazin i en sandet grundvandsakvifer. Formlen giver altså den rigtige størrelsesorden af tilbageholdelsen. Ønskes mere præcise oplysninger om tilbageholdelsen, er deciderede forsøg med det aktuelle akvifermateriale nødvendige.

Alkylerede Dinitrophenoler

Stofferne DNOC, Dinosep og Dinoterp, som vist i figur 16.1, hører alle til gruppen dinitrophenoler. Disse stoffer er svage syrer, og har syrekonstanter under 5 (se tabel 16.2). Dette betyder at de ved almindelige pH-forhold er dissocierede, og optræder som phenolater. Et groft skøn for deres sorption kan derfor, som for phenoxysyrerne, fås ved benyttelse af formel 7.6. Tilstedeværelsen af nitrogrupperne gør dog stofferens reaktivitet noget mere kompliceret. En undersøgelse har således vist at nitrophenolerne ved en form for kompleksdannelse kan bindes til lerminerale, hvorved sorptionen kan blive betydelig større end estimeret ud fra almindelig hydrofob binding. Dette er især tilfældet, hvis de kationer der er bundet til leroverfladerne udgøres af kalium eller ammoniumioner¹⁰.

16.4.2 Nedbrydning

Det er velkendt, at biologisk omdannelse af et stof er afhængig af stoffets kemiske struktur og dosis samt af omgivelsesfaktorer som f.eks pH, temperatur og opløst ilt, jf. kap. 9 om mikrobiel nedbrydning. Generelt er nedbrydningen ofte langsom i jorde med lavt indhold af organisk stof samt i meget

sure jorde, f.eks. visse skovjorde. Kemiske stoffer kan udnyttes som substrater. Ved lave koncentrationer kan substratet dog være utilstrækkeligt som energikilde og nedbrydningen kan stoppe²⁰. Hvis en anden simplere kulstofkilde er til stede, kan stoffet nedbrydes co-metabolisk (se afsnit 9.2). Dette betyder at stofferne nedbrydes mikrobiologisk uden herved at forsyne mikroorganismerne med kulstof, næringssalte eller energi til opretholdelse af væksten. Den co-metaboliske nedbrydning er specielt aktuel i forbindelse med pesticider i grundvand, idet disse ofte forekommer i forholdsvis lave koncentrationer i forhold til indholdet af generelt opløst organisk stof. I Danmark er baggrundskoncentrationen af opløst organisk stof (humusstoffer, fulvinstoffer m.m.) af størrelsesorden 2-3 mg L⁻¹⁽²¹⁾, mens de maksimale fundne pesticidkoncentrationer, som tidligere nævnt, er af størrelsesorden 20 µg L⁻¹.

Nedbrydningshastigheden for de forskellige pesticider varierer fra øjeblikkelig nedbrydning, f.eks. ved en fotokemisk reaktion på planter i sollys, til så kaldt persistens, hvilket vil sige, at stofferne kan findes i jorden flere år efter udsprøjtning. Stoffer som phenoxysyrerne anses for at være forholdsvis letnedbrydelige i jord, mens stoffer som Lindan og DDT anses for at være forholdsvis persistente i miljøet (både stærkt sorberende og svært nedbrydelige). DDT er ikke på listen over godkendte bekæmpelsesmidler i Danmark længere, men stofferne bruges imidlertid stadig i stor udstrækning i u-landene.

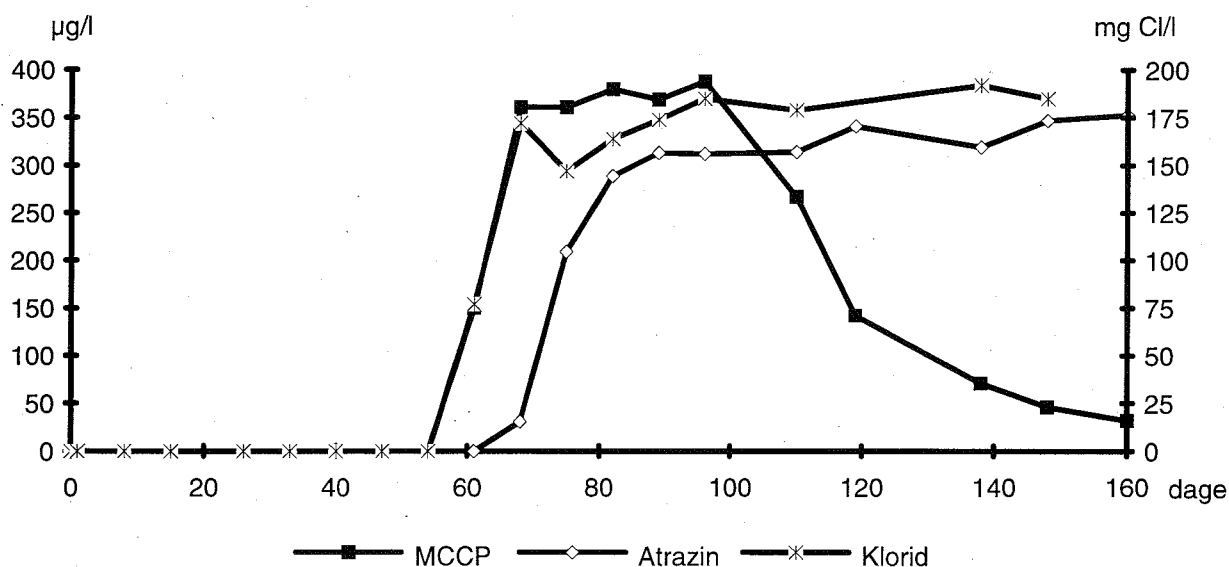
For aktivt at kunne afværge grundvandsforurening samt substituere traditionelt anvendte pesticider med mindre skadelige, er det nødvendigt at have kendskab til stoffernes nedbrydelighed. De fleste undersøgelser vedr. nedbrydning af pesticider har primært været koncentreret om nedbrydningen i pløjelaget. Ved disse undersøgelser anvendes ofte høje koncentrationer (mg L⁻¹), og resultaterne kan ikke altid ekstrapoleres til de koncentrationer, som findes i grundvand (µg L⁻¹). Desuden er de fysiske-kemiske forhold og specielt den mikrobiologiske population meget forskellig i overjord (pløjelaget) og grundvandszonen. Disse undersøgelser kan derfor kun give et fingerpeg om pesticidernes skæbne, hvis først de er nedslivt til grundvandet.

I litteraturen er nedbrydningen af en lang række pesticider velbeskrevet under aerobe forhold. Imidlertid har et litteraturstudium vist, at kendskabet til pesticiders nedbrydning under anaerobe forhold er yderst sparsomt. Dette er meget uheldigt, idet der ifølge Miljøministeriet⁴ er fundet pesticider i både aerobe og anaerobe grundvandsmagasiner. Generelt gælder det, at størstedelen af de i litteraturen fundne nedbrydningsdata for pesticider er opnået ved laboratorieforsøg med manipulerede grundvands/sediment-systemer. Hvor godt disse undersøgelser kan overføres til naturlige forhold vides ikke.

Nedenfor findes en kort gennemgang af nedbrydningsforholdene for de hyppigst anvendte pesticider (gruppen af phenoxysyrer og triazinerne).

Phenoxysyrer

Aerob biologisk omdannelse af phenoxysyrerne MCPP, MCPA og 2,4-D og Dichlorprop er velkendt i jord^{22,23,24,25}. Nedbrydning af MCPP er i grundvand vist af flere^{6,26,19}. Ved et injektionsforsøg i Canada, under forhold som minder om de sandede akviferer i Vestjylland, viste Agertved et al.¹⁹ at MCPP kunne nedbrydes fra 400 µg L⁻¹ til 30 µg L⁻¹ efter en lagfase på ca. 50 dage. I figur 16.2 ses gennembrudskurver for chlorid (tracer), MCPP og atrazin. Om fuldstændig nedbrydning var mulig blev dog ikke undersøgt indenfor forsøgsperioden på 96 dage.



Figur 16.2

Gennembrudskurver for chlorid (tracer), MCPP og Atrazin i et målepunkt 5 m fra injektionsboringen¹⁹.

Nedbrydningsvejene for MCPP er ikke fuldstændig kendt, men en mulighed er kløvning af sidekæden, hvilket giver den korresponderende chlorphenol^{23,27,28}. En anden mulig mekaniske decarboxylering til MCPA, som derefter kan kløves til den korresponderende chlorphenol²⁹, se figur 16.3. Aerob nedbrydning af chlorphenolerne til CO₂ og vand er velkendt, se kapitel 14.

Gibson og Suflita³⁰ har undersøgt den anaerobe nedbrydning af 2,4,5-trichlorphenoxyeddikesyre (2,4,5-T), se figur 16.4. Under methanogene forhold fandt de at stoffet kunne nedbrydes ad flere veje. Enten dannes den korresponderende chlorphenol, eller der sker en anaerob dechlorering af 2,4,5-T til 2,4-dichlorphenoxyeddikesyre (2,4-D) eller til 2,5 dichlorphenoxyeddikesyre. Disse forbindelser kan undergå endnu en anaerob dechlorering til monochlorforbindelserne eller gå til de korresponderende chlorphenoler. Monochlorforbindelserne gik altid direkte til de korresponderende chlorphenoler. Monochlorforbindelserne ligner i struktur MCPP og MCPA (der mangler kun en methylgruppe på ringen), hvorfor det må formodes at anaerob nedbrydning af disse stoffer kan følge samme veje, altså nedbrydning til de korresponderende chlorphenoler. Sulfattilsætning til forsøgene havde en inhiberende effekt, hvilket tyder på, at nedbrydning via anaerob dechlorering kræver methanogene forhold. Anaerob nedbrydning af chlorphenoler er set under methanogene forhold, men ikke vist under mindre reducerede forhold, se kapitel 14.

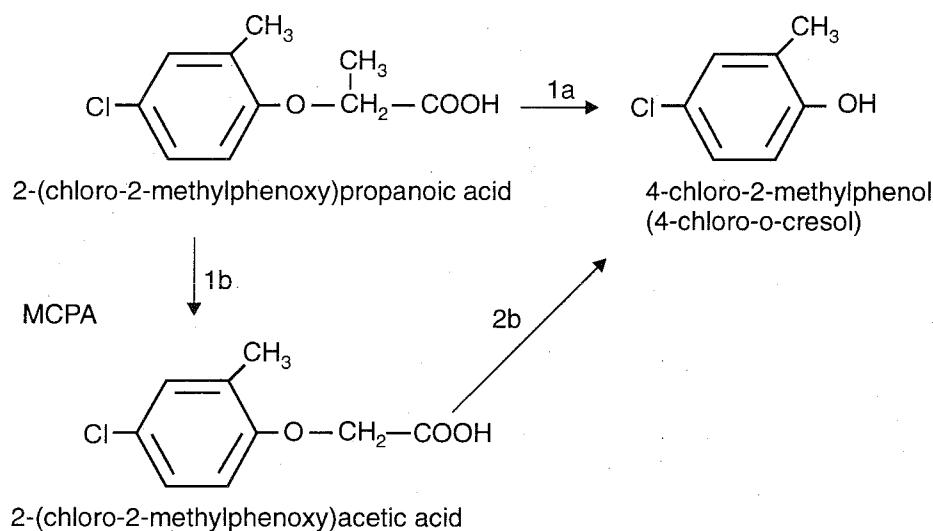
MCPP findes hovedsageligt i reducerede miljøer, hvilket tyder på, at den anaerobe nedbrydning af MCPP er begrænset⁴. Dette understøttes af Heron & Futtrup⁶, der ikke kunne påvise nedbrydning af MCPP under jern/mangan-reducerende forhold ved forsøg udført i *in situ* testere.

At både aerob og anaerob nedbrydning af phenoxysyrer kan føre til de korresponderende phenoler understøttes af aktuelle fund, idet der ifølge Miljøministeriet⁴ er en tilsyneladende sammenhæng mellem phenoxysyrefund i grundvand fra overvågningsområderne og fund af de tre metabolitter 2,4-dichlorphenol, 2,6-dichlorphenol og 4-chlor-2-methylphenol. Særlig når indholdet af dichlorprop er stort, forekommer der tilsyneladende chlorphenoler⁴.

Triaziner

Omdannelse af triazinerne atrazin og simazin er i topjord beskrevet af mange forfattere^{31,32,33,34,35}. I topjord kan nedbrydningen foregå ved hjælp af bakterier og svampe samt via kemisk omdannelse. Aerobt vides det, at mikrobiel omdannelse resulterer i deethyleret atrazin og/eller deisopropyleret atrazin, se figur 16.5. Både biologisk og kemisk omdannelse kan resultere i en

MCPP

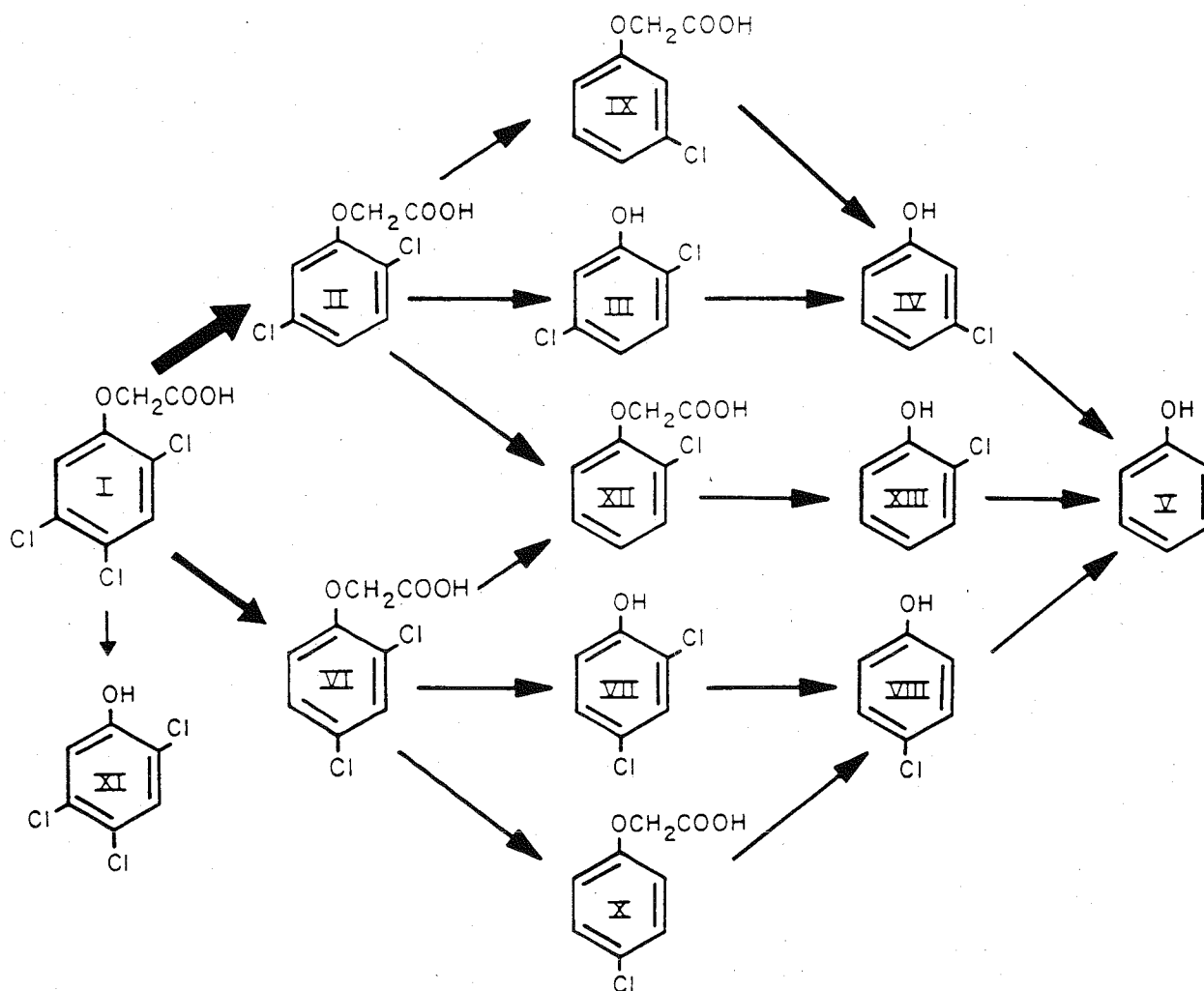


Figur 16.3

Foreslåede nedbrydningsveje for MCPP under aerobe forhold. Efter Smith²³ og Lindholm et al.²⁹

hydrolyse til hydroxyatrazin, som afgifter pesticidet³². Flere forfattere f. eks. Cook & Hütter³⁴ og Behki & Kahn³⁵ har isoleret mikroorganismer fra jord, som igennem flere år har været behandlet med atrazin, og vist at nedbrydningen går over dealkyleret atrazin, se figur 16.5, til den dechlorerede forbindelse og videre til NH_3 og H_2O .

Helweg³² undersøgte nedbrydningen af kulstof 14 mærket atrazin (mærket i benzenringen) på fire danske jorde. En enkelt jord, hvor der årligt blev anvendt atrazin og der tilsattes store mængder gylle havde en relativ hurtig udskillelse af $^{14}\text{CO}_2$, mens udskillelsen fra de tre andre jorde kun var på 0,5-1 % i løbet af et år. Den ene af disse jorde var endda behandlet med atrazin gennem en årrække. Capriel et al.³⁶ viste, at man 9 år efter anvendelse af ^{14}C -ringmærket atrazin på en mark stadig kunne finde 50% af den tilsatte radioaktivitet bundet til jorden som ringformede nedbrydningsprodukter. Noget tyder derfor på at nedbrydningsprodukterne fra atrazin ikke er så nedbrydelige eller mobile som atrazin.



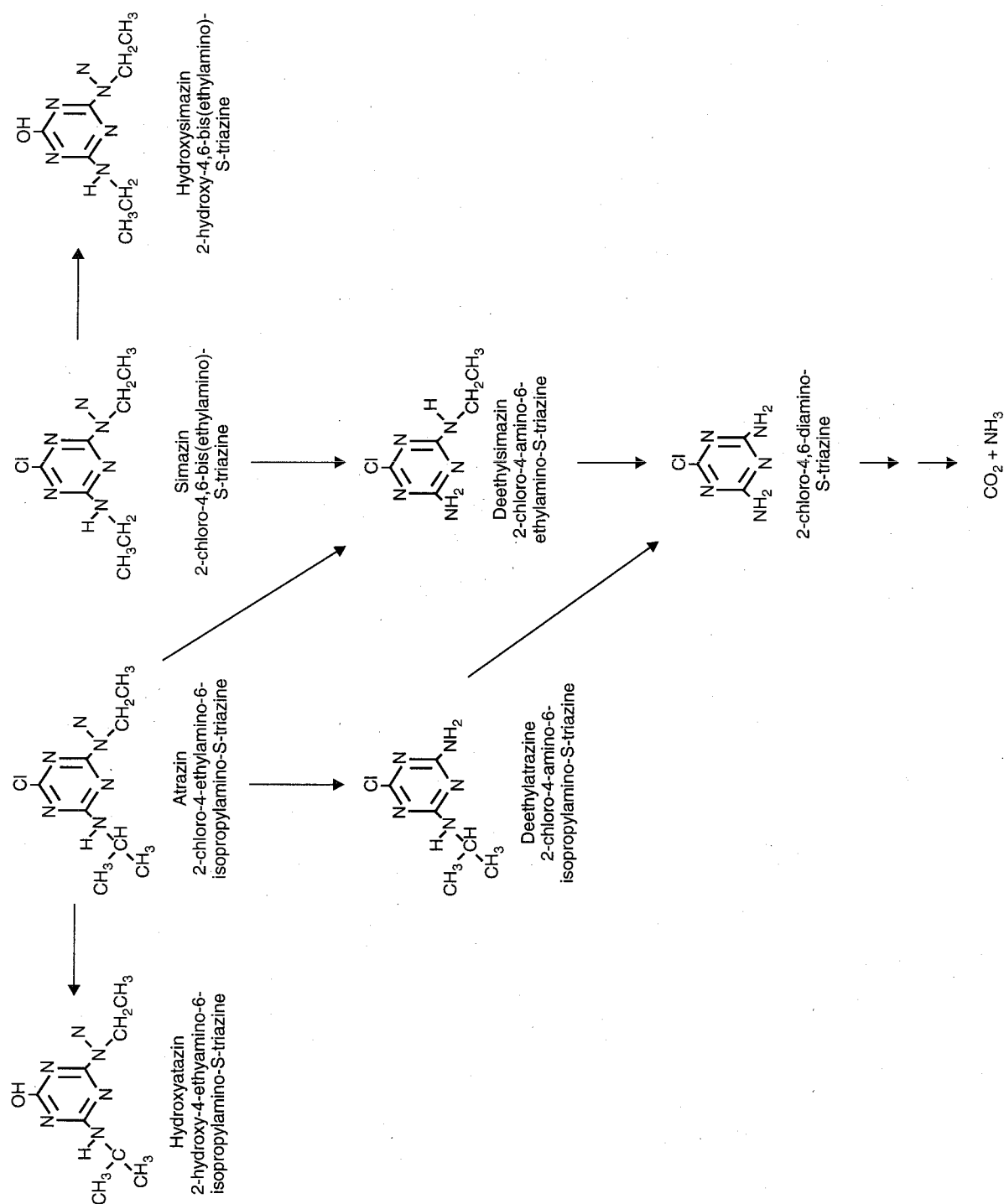
Figur 16.4

Foreslåede nedbrydningsveje for 2,4,5-T under methanogene forhold. Kraftigere pile angiver de hyppigst fundne intermediære³⁰.

Nedbrydning af triaziner i grundvand er meget sparsomt undersøgt. I aerobt grundvand er mangel på nedbrydning påvist^{26,19}. I figur 16.2 er vist en gennembrudskurve for chlorid (tracer), MCPP og atrazin. Det ses, at atrazin holder sig konstant på ca. 375 $\mu\text{g L}^{-1}$ i løbet af forsøgsperioden på 96 dage. I kolonneforsøg med sediment og grundvand er der under anaerobe forhold set en svag nedbrydning³⁷.

16.5 Sammenfatning

Pesticider består af en lang række af forskellige organiske og uorganiske forbindelser med vidt forskellig opførsel i miljøet. Grænseværdien for drikkevand er 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ for enkelt-pesticider og 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ for totalt pesticider, uafhængigt stoftypen.



Figur 16.5
 Foreslåede nedbrydningsveje for atrazin og simazin under aerobe forhold³³.

Blandt de mest udbredte pesticider hører gruppen af phenoxysyrer og gruppen af triaziner. Phenoxysyrerne anses normalt for at være rimelig nedbrydelige under aerobe forhold (f.eks. i pløjelaget) og formodes også til en vis grad at kunne nedbrydes under anaerobe forhold. Imidlertid når stofferne ikke altid at blive nedbrudt helt i pløjelaget, og stofferne samt deres nedbrydningsprodukter, chlorphenoler, er da også fundet i grundvand i adskillige tilfælde. For triazinerne forholder det sig som for phenoxysyrerne. Nedbrydelighed er vist under både aerobe og anaerobe forhold, men koncentrationer af atrazin på op til 200 gange grænseværdien er konstateret i grundvandet. Forsøg med bakterier isoleret fra topjord, som gennem flere år har været behandlet med atrazin, har vist at fuldstændig nedbrydning af atrazin er mulig. I kontrast til dette står andre forsøg, hvor atrazin ikke er set nedbrydelig eller kun meget langsomt nedbrydelig. Noget tyder altså på, at der skal gunstige forhold og veladapterede mikroorganismer til, for at atrazin vil blive nedbrudt i pløjelaget og dermed forhindre, at det siver ned til grundvandet, hvor nedbrydeligheden er langt mindre.

16.6 Litteratur

1. Statens planteavlsforsøg. (1984): Plantesygdomme i Danmark 1983, 100. årsberetning samlet ved planteværnscentret. Lyngby.
2. Miljøstyrelsen. (1994): Bekæmpelsesmiddelstatistik. Orientering fra miljøstyrelsen nr. 1.
3. Miljøstyrelsen. (1994): Oversigt over godkendte bekæmpelsesmidler. Orientering fra miljøstyrelsen nr. 2.
4. Miljøministeriet, Danmarks Geologiske Undersøgelser. (1994): Grundvandsovervågning, grundvandskvalitet i overvågningsområderne.
5. Kroman, A.; L. Ludvigsen. (1993): Kontrollerede lossepladser nedbrydningspotentiale af chlorede alifater. Eksamensprojekt, Laboratoriet for teknisk hygiejne, DTH.
6. Heron, G.; J. Futtrup. (1992): Undersøgelser ved Vejen losseplads: Nedbrydning af MCP i grundvandszonen. Lossepladsprojektet, rapport R2-2. Laboratoriet for teknisk hygiejne, DTH.
7. Forslund, J. (1987): Pesticider i grundvand og drikkevand. *Vand og Miljø*, 4, særtryk.
8. Sicbaldi, F.; A.A.M. Del Re. (1993): Relationships of pesticide octanol/water partition coefficients to their physicochemical properties. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 133, 59-93.
9. Seybold, C.A.; K. McSweeney; B. Lowery. (1994): Atrazine adsorption in sandy soils of Wisconsin. *J. Environ. Qual.*, 23, 1291-1297.
10. Haderlein, S.B.; R.P. Schwarzenbach. (1993): Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, 27, 316-326.
11. Schwarzenbach, R.P.; R. Stuerli; B.R. Folsom; J. Zeyer. (1988): Compound properties relevant for assessing the environmental partitioning of nitrophenols. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 83-92.
12. Tomlin, C. (ed.) (1994): The pesticide manual. 10th ed. British Crop Protection Council, Surrey, UK.
13. Dahi, E. (ed.) (1989): Vandforurening med miljøgifte. Polyteknisk Forlag, Lyngby.
14. Lohninger, H. (1994): Estimation of soil partition coefficients of pesticides from their chemical structure. *Chemosphere*, 29, 1611-1626.
15. Jury, W.A.; W.F. Spencer; W.J. Farmer. (1983): Behavior assessment model for trace organics in soil: I. Model description. *J. Environ. Qual.*, 12, 558-564.
16. Sabatini, D.A.; T.A. Austin. (1990): Sorption and transport of pesticides in ground water: Critical review. *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, 116, 3-15.
17. Paya-Perez, A.B.; A. Cortez; M.N. Sala; B. Larsen. (1992): Organic matter fractions controlling the sorption of atrazine in sandy soils. *Chemosphere*, 25, 887-898.
18. Brusinelli, M.; C. Vischetti; A. Coletti. (1992): Validation of the K_{oc} approach for modelling the fate of some herbicides in Italian soils. *Fresenius Environmental Bulletin*, 1, 583-588.
19. Agertved, J.; K. Rügge; F. Barker. (1992): Transformation of the herbicides MCP and Atrazine under natural aquifer conditions. *Ground Water*, 30 (4), 500-506.
20. McCarty, P.L.; M. Reinhard; E.J. Bouwer. (1984): Tracer organics in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 15 (1), 40-51.
21. Bonde, G.J. (1985): Bacteriological characteristics of ground water resources. *Aqua*, 1, 21-26.
22. Lappin, H.M.; M.P. Greaves; J.G. Slater. (1985): Degradation of the herbicide mecoprop (2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)propionic acid) by a synergistic microbial community. *Appl. Environ. Microbiol.*, 49 (2), 429-433.

23. Smith, A.E. (1985): Identification of 4-chloro-2-methylphenol as a soil degradation product of ring- labelled (14C) mecoprop. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 34,656-660.
24. Helweg, A. (1993): Degradation and adsorption of 14C-mecoprop (MCP) in surface soils and in subsoil. Influence of temperature, moisture content, sterilization and concentration on degradation. *The Science of the Total Environment*, 132,229-241.
25. Gaunt, J.K.; W.C. Evans. (1971): Metabolism of 4-chloro-2-methylphenoxyacetate by a soil pseudomad. *Biochem.J.*, 122,519-526.
26. Klint, M.; E. Arvin; B.K. Jensen; A. Snijders. (1990): Biodegradation of the pesticides atrazine and MCP in aquifers. ECV contract no. EV4V-0115-C (GFD), LiH, DTH, Lyngby, Denmark.
27. Kelly, M.P.; M.R. Heniken; O.H. Tuovinen. (1991): Dechlorination and spectral changes associated with bacterial degradation of 2-(2-methyl-4-chlorophenoxy)propionic acid. *J. Ind. Microbiol.*, 7,137-146.
28. Oh, K-H.; O.H. Tuovinen. (1991): Detection and identification of substituted phenols as intermediates of concurrent bacterial degradation of the phenoxy herbicides MCP and 2,4-D. *FEMS Microbiology Letters*, 79,141-146.
29. Lindholm, L.; V. Backström; S. Klipi. (1982): Degradation of mecoprop in soil. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 32,429-432.
30. Gibson, S.A.; J.M. Suflita. (1990): Anaerobic biodegradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid in samples from a methanogenic aquifer: stimulation by short-chain organic acids and alcohols. *Appl. Environ. Microbiol.*, 56,1825-1832.
31. Geller, A. (1980): Studies on degradation of atrazine by bacterial communities enriched from various biotopes. *Arch. Environ. Cont. Toxicol.*, 9,289-305.
32. Helweg, A. (1989): Nedbrydning af herbicidet atarzin i forskellige jordtyper og jorddybder. 6. Dansk planteværnskonference/pesticider og miljø 28. feb. Planteværnscentret.
33. Erickson, L.E.; K.H. Lee. (1989): Degradation of atrazine and related s-triazines. *Critical Reviews in Environmental Control*, 19,1-14.
34. Cook, A.M.; R. Hütter. (1984): Deethylsimazine: Bacterial dechlorination, deamination, and complete degradation. *J. Agric. Food Chem.*, 32,581-585.
35. Behki, R.M.; S.U. Khan. (1986): Degradation of atrazine by *Pseudomonas*: N-Dealkylation and dehalogenation of atrazine and its metabolites. *J. Agric. Food Chem.*, 34,746-749.
36. Capriel, P.; A. Haisch; S.U. Kahn. (1985): Distribution and nature of bound (nonextractable) residues of atrazine in a mineral soil nine years after the herbicide application. *J. Agric. Food Chem.*, 33,567-569.
37. Wilber, G.C.; G.F. Parkin. (1991): Transformation of pesticides in groundwater under anaerobic conditions, In: On-site bioreclamation, processes for xenobiotic and hydrocarbon treatment. Hinchey, R.E.; Olfenbuttel, R.F. (eds.).